

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏 名	福 圓 真 一
学位授与の要件	学位規則第 4 条第① 2 項該		
論文題目			
<p style="text-align: center;">Toward Synthesis of Stable Triplet Carbenes (安定な三重項カルベンの合成検討)</p>			
論文審査担当者			
<p style="text-align: center;">主 査 教 授 山 本 陽 介</p> <p style="text-align: center;">審査委員 教 授 安 倍 学</p> <p style="text-align: center;">審査委員 教 授 灰 野 岳 晴</p>			
<p>〔論文審査の要旨〕</p> <p>(序) カルベンとは 6 電子しか価電子を持たない二価の炭素化学種であり、オクテット則を満たさないため不安定である。また、結合に関与していない二つの電子の配置によってスピンの対となった一重項とスピンの平行の三重項状態をとることができる。一重項カルベンはすでに単離されており遷移金属触媒への配位子として爆発的に利用されている。一方、三重項カルベンについては、2003 年に三重大学富岡らがジアゾ化合物の光分解によって合成した、室温ベンゼン溶液中で二週間程の寿命を持つ三重項カルベンが、現在世界最高の寿命をもつ三重項カルベンである。しかし、この方法では、前駆体の中心炭素周りが混んでいるため、発生したカルベンの二量化を完全に抑制するために必要な置換基（立体保護基）の導入が困難であるという欠点があった。実際、上記の寿命の記録は現在でも更新されていない。もし、三重項カルベンを固体中でも安定に単離できれば、磁性や光物性等、非常に興味深い性質の発現が期待できる。</p> <p>以前、当研究室では、超原子価六配位炭素化合物の合成のためチオキサンテン骨格を有する新規アレン化合物を合成したが、福圓君はこのアレン化合物に着目し、アレン化合物やその誘導体を二電子酸化して得られるジカチオン体が三重項カルベンの性質を有すると期待して、新しい三重項カルベンの生成法の検討と長寿命化を検討した。</p> <p>(理論計算による検討)</p> <p>まず、様々な置換基を有するジカチオン体の基底状態での多重度を理論計算により調査した。一重項状態における中心炭素への立体保護基の配位による安定化が大きいと、目的の三重項状態でなく基底状態が一重項になるという計算結果が得られた。つまり、基底状態を三重項にするためには、置換基の配位による一重項の安定化を受けないように分子設計することが重要であることがわかった。酸化の容易さも考えあわせて、骨格に窒素を導入した系を前駆体として合成することとし、様々な立体保護基を有するアレン化合物を合成して、それらの二電子酸化による安定な三重項カルベンの合成を検討した。</p> <p>(前駆体の合成法の確立)</p> <p>これまでに前駆体のアクリデン部位を有するアレン化合物の合成法は確立されて</p>			

いなかったのので、まずその合成から行った。無水トリフラート存在下、合成したアクリドンと対応するオレフィンを反応させ、その後塩基で処理することにより、様々なアレン化合物の合成を達成した。

(様々な誘導体の酸化による三重項カルベンの合成検討)

まず、三重項カルベンが発生可能か確認するため、無置換の系から酸化検討を行った。アレン化合物と酸化剤(アミニウム塩)を反応させた結果、三重項カルベンを經由して生成したと考えられる二量体を得た。また、三重項カルベンの捕捉剤であるTEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl)存在下での二電子酸化により、三重項カルベンが捕捉され生成したと考えられるケトンが得られた。

三重項カルベンの発生を示唆する結果を得たので、単離を目標に立体保護基を有するアレン化合物の二電子酸化を検討した。塩素原子を有するアレン化合物と弱い酸化剤との反応では、一電子酸化を經由して得られた分解物を得た。塩素原子の電子求引性のため二段階目の酸化が困難であることが予想された。また、強力な酸化剤と反応させたが、強い酸化剤中に若干含まれる酸が原因でプロトン化が進行し、分解してしまった。塩素原子を保護基として導入したアレン化合物の Cyclic Voltammetry 測定を行うと、可逆的な二段階の酸化波が観測され、不活性な立体保護基の導入により目的のジカチオン体が電気化学的に安定化していることが示された。

温和な酸化条件を期待して、立体保護基をフェノキシ基に変更したアレン化合物の酸化を行い、ESR測定により中間体の電子状態を調査した。その結果、フェニル基との環化反応が進行したものの、ESRにより初めて三重項カルベンの生成を確認することができた。

(反応の副生成物の二光子吸収測定)

電子供与性の立体保護基であるメトキシ基を導入したアレン化合物の酸化による三重項カルベンの合成検討を行っている際に、予想に反して、脱メチル化と二量化を經由して、基底状態に中程度のジラジカル性を有する一重項ジラジカルが偶然生成することを見出した。また、得られた二量体の還元反応を行い、閉殻種も単離し、X線構造解析を行うことができた。中野先生(阪大基礎工)、鎌田先生(産総研)との共同研究で二光子吸収を測定し、一重項ジラジカルは閉殻種に対して300倍程大きな二光子吸収効率を示すことがわかった。

(新規一重項カルベンの合成)

上記三重項カルベン研究を行っていた際に、容易な酸化が期待できる電子豊富な新規アレン化合物を設計し、合成を検討した。目的のアレン化合物の合成には至らなかったものの、鍵中間体である新規一重項カルベン配位子を合成することができたので、遷移金属錯体合成も行った。得られた一価のロジウム錯体の場合、硫黄配位子はロジウムに配位しておらず、単座カルベン配位子として機能するが、三価のロジウム錯体では三座配位子として働き、中心金属の電子状態に合わせて配位子の配位様式が変化することが明らかとなった。

以上のように、福圓君は非常に高い目標に向かって努力を継続してきており、目標の近くに到達している。また、それ以外にも上記の二光子吸収測定や一重項カルベンの合成等で、大きな成果を挙げている。審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- 1) Demethylation of an Allene Bearing Two Dimethoxythioxanthene Groups by Oxidation via a Vinyl Cation Intermediate, Yamaguchi, T.; Fuku-en, S.-i.; Sugawara, S.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1638-1644.
- 2) Generation of Triplet Carbenes by Oxidation of an Allene Compound, Fuku-en, S.-i.; Yamaguchi, T.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 1009-1017.
- 3) Impact of Diradical Character on Two-Photon Absorption: Bis(acridine) Dimers Synthesized from an Allenic Precursor, Kamada, K; Fuku-en, S.-i.; Minamide, S.; Ohta, K.; Kishi, R.; Nakano, M.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H.; Higashikawa, H.; Inoue, K.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 232-241.
- 4) Synthesis of New Dipyrdo-Annulated N-Heterocyclic Carbenes with Ortho-Substituents, Fuku-en, S.-i.; Yamamoto, J.-K.; Minoura, M.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11700-11702.
- 5) Synthesis and Application of a New Dipyrdo-Annulated N-Heterocyclic Carbene with Phosphorus-Substituents, Fuku-en, S.-i.; Yamamoto, J.-K.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Lett.* **2014**, in press.